

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-64043

(P 2 0 0 3 - 6 4 0 4 3 A)

(43) 公開日 平成15年3月5日 (2003. 3. 5)

(51) Int.C1.	識別記号	F I	マークド (参考)
C07C253/26	C07C253/26	4G069	
B01J 23/88	B01J 23/88	Z 4H006	
C01C 3/02	C01C 3/02	C 4H039	
C07C255/08	C07C255/08		
// C07B 61/00	300	C07B 61/00	300
		審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全11頁)	

(21) 出願番号 特願2001-258919 (P 2001-258919)

(22) 出願日 平成13年8月29日 (2001. 8. 29)

(71) 出願人 000000033
旭化成株式会社
大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 緑川 英雄
岡山県倉敷市児島塩生字新浜2767-11 旭
化成株式会社内

(74) 代理人 100108693
弁理士 鳴井 義夫 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】青酸を安定に増産する方法

(57) 【要約】

【課題】 プロピレンのアンモ酸化反応によってアクリロニトリルを製造する際に、青酸を安定に増産する方法を提供する事に加えて、アクリロニトリルの収率の低下も抑制し、長期間にわたって安定に反応を継続する方法を提供する。

【解決手段】 使用する触媒、反応器に供給する原料とその比率及び反応器の出口ガス中の酸素濃度が規定された条件においてアンモ酸化反応を行う。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 プロピレンとアンモニアと酸素を流動層反応器において触媒の存在下にアンモ酸化反応させてア

$Mo, Bi, Fe, A, B, C, D, O, \dots \dots (1)$

(上記一般式(1)中、 Mo はモリブデン、 Bi はビスマス、 Fe は鉄、 A はニッケル及びコバルトから選ばれる1種以上の元素、 B はカリウム、ルビジウム及びセシウムから選ばれる1種以上の元素、 C はマグネシウム及び亜鉛から選ばれる1種以上の元素、 D は希土類元素から選ばれる1種以上の元素、 O は酸素を表し、 y はアンモ酸化反応中のモリブデンの原子比であり、 $y = 1.0 - 2x \sim 1.12x$ 、但し、 x は $x = 1.5p + q + a + c + 1.5d$ である。 p, q, a, b, c, d 及び e はそれぞれビスマス、鉄、 A, B, C, D 及び酸素の原子比を表し、 $p = 0.01 \sim 5.0, q = 0.1 \sim 5, a = 4 \sim 10, b = 0.01 \sim 2, c = 0 \sim 5, d = 0 \sim 5, e$ は存在する他の元素の原子価要求を満足させるために必要な酸素の原子数である。)で表される触媒を用い、メタノール、ジメチルエーテル、メチラール、トリオキサン、ホルムアルデヒド及び蟻酸メチルの中から選ばれる1種以上の化合物をプロピレンに対して炭素ベースで $0.005 \sim 0.2$ の比率で反応器に供給し、且つ、反応器の出口ガス中の酸素濃度を $0.1 \sim 1.5$ 容積%に制御することを特徴とする青酸の増産方法。

【請求項2】 反応器に供給する化合物が、メタノール及びホルムアルデヒドの中から選ばれた1種以上の化合物であることを特徴とする請求項1記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、プロピレンとアンモニアと酸素をアンモ酸化反応させてアクリロニトリルを製造するに際して、青酸を安定に増産する方法に関するものである。更に詳しくは、プロピレンとアンモニアと酸素を流動層反応器において組成が特定された触媒の存在下にアンモ酸化反応させてアクリロニトリルを製造するに際して、メタノール、ジメチルエーテル、メチラール、トリオキサン、ホルムアルデヒド及び蟻酸メチルの中から選ばれる1種以上の化合物を反応器に供給することを特徴とする青酸を安定に増産する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 青酸は医薬、農薬、香料等の各種化学製品の合成原料として用いられる工業的価値が高い化合物であり、プロピレンのアンモ酸化反応によってアクリロ

$Mo, Bi, Fe, A, B, C, D, O, \dots \dots (1)$

(上記一般式(1)中、 Mo はモリブデン、 Bi はビスマス、 Fe は鉄、 A はニッケル及びコバルトから選ばれる1種以上の元素、 B はカリウム、ルビジウム及びセシウムから選ばれる1種以上の元素、 C はマグネシウム及び亜鉛から選ばれる1種以上の元素、 D は希土類元素か

2 クリロニトリルを製造するに際して、触媒として、シリカに担持された酸化物組成が下記一般式(1)

$Mo, Bi, Fe, A, B, C, D, O, \dots \dots (1)$

ニトリルを製造する際の副生物として、または、アンドリュース法等により製造されている。しかしながら、近年においては、プロピレンのアンモ酸化反応に用いる触媒の改良により副生物である青酸の収率は低下しているのが現状である。このような背景の中で、プロピレンの

10 アンモ酸化反応によってアクリロニトリルを製造する際に、青酸を増産する方法について検討がなされている。例えば、反応系内にメタノール又はホルムアルデヒドを共存させることにより青酸を増産する方法が特公昭55-35377号公報に開示されている。また、プロピレンの接触時間に対して供給するメタノールの接触時間を特定した方法が特公昭54-8655号公報に、蟻酸メチルを供給する方法が特開平1-261223号公報に開示されている。これらの方法では短期において目的生成物である青酸を増産することが可能であるが、触媒の性能を維持し、長期間にわたって安定に青酸を増産する方法に関しては何ら開示が成されていない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、プロピレンのアンモ酸化反応によってアクリロニトリルを製造する際に、青酸を安定に増産する方法を提供するものである。更に、触媒の性能を維持することにより、アクリロニトリルの収率の低下も抑制し、長期間にわたって安定に反応を継続する方法を提供するものである。

【0004】

30 【課題を解決するための手段】 本発明者は上記の課題を達成するための方法について鋭意検討した結果、使用する触媒、反応器に供給する原料とその比率及び反応器の出口ガス中の酸素濃度を規定することにより、プロピレンのアンモ酸化反応によってアクリロニトリルを製造する際に、青酸を安定に増産することに加えて、触媒の性能を維持することにより、アクリロニトリルの収率の低下も抑制し、長期間にわたって安定に反応を継続する方法を見出した。

【0005】 即ち、本発明は、プロピレンとアンモニア

40 と酸素を流動層反応器において触媒の存在下にアンモ酸化反応させてアクリロニトリルを製造するに際して、触媒として、シリカに担持された酸化物組成が下記一般式(1)

$Mo, Bi, Fe, A, B, C, D, O, \dots \dots (1)$

ら選ばれる1種以上の元素、 O は酸素を表し、 y はアンモ酸化反応中のモリブデンの原子比であり、 $y = 1.0 - 2x \sim 1.12x$ 、但し、 x は $x = 1.5p + q + a + c + 1.5d$ である。 p, q, a, b, c, d 及び e は

50 それぞれビスマス、鉄、 A, B, C, D 及び酸素の原子

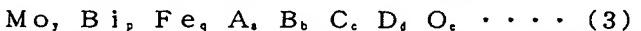
比を表し、 $p = 0.01 \sim 5.0$ 、 $q = 0.1 \sim 5.0$ 、 $a = 4 \sim 10$ 、 $b = 0.01 \sim 2$ 、 $c = 0 \sim 5$ 、 $d = 0 \sim 5$ 、 e は存在する他の元素の原子価要求を満足させるために必要な酸素の原子数である。) で表される触媒を用い、メタノール、ジメチルエーテル、メチラール、トリオキサン、ホルムアルデヒド及び蟻酸メチルの中から選ばれる1種以上の化合物をプロピレンに対して炭素ベースで0.005～0.2の比率で反応器に供給し、且



(上記一般式(1)中、 Mo はモリブデン、 Bi はビスマス、 Fe は鉄、 A はニッケル及びコバルトから選ばれる1種以上の元素、 B はカリウム、ルビジウム及びセシウムから選ばれる1種以上の元素、 C はマグネシウム及び亜鉛から選ばれる1種以上の元素、 D は希土類元素から選ばれる1種以上の元素、 O は酸素を表し、 y はアンモ酸化反応中のモリブデンの原子比であり、 $y = 1.02x \sim 1.12x$ 、但し、 x は $x = 1.5p + q + a + c + 1.5d$ である。 p 、 q 、 a 、 b 、 c 、 d 及び e は



(上記一般式(2)中、 Mo はモリブデン、 Bi はビスマス、 Fe は鉄、 A はニッケル及びコバルトから選ばれる1種以上の元素、 B はカリウム、ルビジウム及びセシウムから選ばれる1種以上の元素、 C はマグネシウム及び亜鉛から選ばれる1種以上の元素、 D はイットリウム、ランタン、セリウム、プラセオジム、ネオジム及びサマリウムから選ばれる1種以上の元素、 O は酸素を表し、 y はアンモ酸化反応中のモリブデンの原子比であり、 $y = 1.02x \sim 1.12x$ 、但し、 x は $x = 1.5p + q + a + c + 1.5d$ である。 p 、 q 、 a 、 b 、 c 、 d 及び e は



(上記一般式(3)中、 Mo はモリブデン、 Bi はビスマス、 Fe は鉄、 A はニッケル、 B はカリウム、ルビジウム及びセシウムから選ばれる1種以上の元素、 C はマグネシウム、 D はセリウム、 O は酸素を表し、 y はアンモ酸化反応中のモリブデンの原子比であり、 $y = 1.02x \sim 1.12x$ 、但し、 x は $x = 1.5p + q + a + c + 1.5d$ である。 p 、 q 、 a 、 b 、 c 、 d 及び e はそれぞれビスマス、鉄、A、B、C、D及び酸素の原子比を表し、 $p + d = 0.5 \sim 2.0$ 、 $d / (p + d) = 0.6 \sim 0.8$ 、 $q = 0.1 \sim 3$ 、 $a = 4 \sim 10$ 、 $b = 0.01 \sim 2$ 、 $c = 0 \sim 3$ 、 e は存在する他の元素の原子価要求を満足させるために必要な酸素の原子数である。) で表される。

【0009】本発明の触媒の反応中における酸化物組成のモリブデンの原子比 y は、 $y = 1.02x \sim 1.12x$ の範囲に、好ましくは $y = 1.05x \sim 1.09x$ の範囲に制御することが好ましい。このモリブデンの原子比を制御する方法としては、本発明の反応条件下で酸化モリブデンに変換し得る、担体に担持されていないモリブデン化合物を賦活剤として反応器に添加する方法や、 $Y = 0.9x \sim 1.2x$ の初期原子比 Y で調製した酸化

5
つ、反応器の出口ガス中の酸素濃度を0.1～1.5容量%に制御することを特徴とする青酸を安定に増産する方法である。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明について詳細に説明する。本発明において使用する触媒は、シリカに担持された酸化物組成が下記一般式(1)



10 それぞれビスマス、鉄、A、B、C、D及び酸素の原子比を表し、 $p = 0.01 \sim 5.0$ 、 $q = 0.1 \sim 5.0$ 、 $a = 4 \sim 10$ 、 $b = 0.01 \sim 2$ 、 $c = 0 \sim 5$ 、 $d = 0 \sim 5$ 、 e は存在する他の元素の原子価要求を満足させるために必要な酸素の原子数である。) で表される触媒を用いる。

【0007】より好ましい酸化物組成としては、下記一般式(2)：



20 5 $p + q + a + c + 1.5d$ である。 p 、 q 、 a 、 b 、 c 、 d 及び e はそれぞれビスマス、鉄、A、B、C、D及び酸素の原子比を表し、 $p + d = 0.5 \sim 2.0$ 、 $d / (p + d) = 0.6 \sim 0.8$ 、 $q = 0.1 \sim 3$ 、 $a = 4 \sim 10$ 、 $b = 0.01 \sim 2$ 、 $c = 0 \sim 3$ 、 e は存在する他の元素の原子価要求を満足させるために必要な酸素の原子数である。) で表される。

【0008】更に好ましい酸化物組成としては、下記一般式(3)：



30 物組成の触媒を反応器に添加する方法により行うことができる。前者の賦活剤としてのモリブデン化合物としては、三酸化モリブデン(MoO_3)、モリブデン酸(H_2MoO_4 、 $H_2MoO_4 \cdot H_2O$)、モリブデン酸アンモニウム($(NH_4)_2MoO_4$)、パラモリブデン酸アンモニウム($(NH_4)_2MoO_4 \cdot 4H_2O$)を用いることが好ましく、この中でパラモリブデン酸アンモニウムを用いることがより好ましい。この賦活剤の添加は、1回当たり $0.006x$ 以下に相当する量、好ましくは $0.004x$ 以下に相当する量で行うことが良い。添加する頻度は、1～30日に1回以上、好ましくは $1/2 \sim 15$ 日に1回以上、更に好ましくは $1/3 \sim 7$ 日に1回以上であることが良い。

40 【0010】触媒の組成は、蛍光X線分析、原子吸光分析、誘導結合プラズマ発光分析(ICP)等の方法で分析することができる。本発明において、使用前の触媒の酸化物組成のモリブデンの原子比(初期原子比) Y については、アンモ酸化反応に用いることによってモリブデンの原子比(反応中原子比) y が上記 $y = 1.02x \sim 1.12x$ の関係を満たす限り、初期原子比 Y の範囲には特に制限はない。 Y の好ましい範囲は $Y = 0.9x \sim$

1. $2x$ であり、より好ましくは $Y = 1.02x \sim 1.12x$ である。触媒の酸化物組成の構成元素及び該元素の原子比を上記の条件を満たすように選択することで、触媒に対して還元劣化に対する耐性を付与することができ、また、アクリロニトリルの収率を高い値に維持できることに加えて、プロセスにおける詰まりや精製系における青酸の損失の原因となるアクロレインの収率を低くおさえることができ、本発明に対して良好に用いることができる。

【0011】本発明に用いる触媒は、モリブデン12原子に対して0.5原子以下の少量であれば、さらに、リン、アンチモン、タンクス滕、バナジウム、テルル、パラジウム、ニオブ、タンタル、レニウム、銀等の元素を含むこともできる。本発明の触媒はシリカ担持触媒として使用する。シリカは流動層反応器で使用するために必要な流動性、耐磨耗性等の物性を触媒に付与する。シリカは上記酸化物とシリカの合計に対して30～70重量%、好ましくは40～60重量%の範囲で用いる。シリカが30重量%未満の場合は触媒の機械的強度が十分ではなく、また、シリカが70重量%を越える場合はアクリロニトリルの収率自体が低下する。

【0012】本発明の触媒は、特開平7-48334号公報、特開平7-289901号公報、特開平7-303836号公報及び特開平7-328441号公報等に記載された公知の方法で調製することができる。例えば、触媒原料を調合して得られた調合液を噴霧乾燥し、該乾燥品を焼成することによって調製することができる。触媒原料の調合にあたっては、シリカの原料としてはシリカゾルが、モリブデンの原料としてはパラモリブデン酸アンモニウム塩が、他の成分の原料としては硝酸塩が好ましく用いられる。調製した調合液の噴霧乾燥において、噴霧化は遠心方式により行うことが好ましい。乾燥温度は100～400℃、好ましくは150～300℃である。乾燥品の焼成は、必要に応じて150～500℃で前焼成をした後、500～750℃、好ましくは550～700℃の温度範囲で1～20時間行う。

【0013】本発明において青酸を増産するために反応器に供給する化合物（以下、単に「M」又は「化合物M」と言うことがある。）としては、メタノール、ジメチルエーテル、メチラール、トリオキサン、ホルムアルデヒド及び蟻酸メチルが挙げられる。これらの化合物の中で好ましい化合物としては、メタノール、ジメチルエーテル、トリオキサン及びホルムアルデヒドが挙げられる。更に好ましい化合物としては、メタノール及びホルムアルデヒドが挙げられる。これらの化合物のプロピレンに対する供給比率は、炭素ベースで0.005～0.2であり、好ましくは0.01～0.15であり、更に好ましくは0.015～0.1である。例えば、メタノールを0.05の比率で供給することは、プロピレン1モルに対してメタノール0.15モルを供給することを

意味する。反応器に供給するこれらの化合物の供給比率が0.005未満では青酸の増産が十分ではなく、また、この比率が0.2を越える場合は、プロピレンに対するこれらの化合物の反応活性が高いために触媒の還元劣化やプロピレンのアンモ酸化反応によるアクリロニトリルの生成に影響を与えるので好ましくない。

【0014】本発明に用いるこれらの化合物は単独でも、また、2種以上の化合物の混合物でも供給することができる。また、これらの化合物の純度には特に制限がなく、水や他の有機化合物等の不純物を含んでいても差し支えなく、特に、水は高い濃度で含まれていても問題なく、原料の精製にかかる作業と費用を低減することができる。本発明に用いるこれらの化合物の流動層反応器への供給には特に制限はないが、これらの化合物が十分に反応する位置に供給することが好ましい。具体的には、流動層反応器の濃厚層へ供給することが、より好ましくは濃厚層の下部へ供給することが良い。これらの化合物を供給するために新規に原料ガス分散管を設置することもできるが、プロピレン及びアンモニアを供給するための分散管を使用して供給することが好ましい。

【0015】本発明において反応器の出口ガス中の酸素濃度は0.1～1.5容量%に、好ましくは0.15～1.0容量%に、更に好ましくは0.2～0.7容量%の範囲に制御することにより、青酸を安定に増産することに加えて、アクリロニトリルの収率の低下を抑制し、また、触媒の性能劣化を抑制することにより、長期間にわたって安定に反応を継続することができる。反応器の出口ガス中の酸素濃度が0.1容量%未満の場合には、触媒の還元劣化や炭素質成分の付着などにより経時に活性が低下する。そのために、触媒の賦活操作や反応器への触媒の追加や反応器へ供給するガス量を減少させて転化率を維持する等の煩雑な操作が必要となる。また、反応器の出口ガス中の酸素濃度が1.5容量%を越える場合には、アンモ酸化反応で生成するアクリロニトリルの二次分解が顕著になってアクリロニトリルの収率が低下するために好ましくない。

【0016】反応器の出口ガス中の酸素濃度を本発明の範囲に制御する方法としては、反応器に供給する酸素供給源となるガス、例えば、空気の量を制御することや、反応温度を変える、圧力を変える、触媒量を変える、反応器に供給する全ガス量を変える、等の方法により行うことができるが、好ましくは、反応器に供給する酸素供給源となるガス、例えば、空気の量を制御することで行うことができる。反応器の出口ガス中の酸素濃度を測定する方法としては、ガスクロマトグラフィーによる分析、磁気式酸素測定装置による分析、質量分析、等の方法を用いて行うことができる。本発明のアンモ酸化反応に用いるプロピレン、アンモニアは必ずしも高純度である必要はなく、工業グレードのものを使用することができる。また、酸素源としては、空気を用いることが好ま

しいが、酸素を空気と混合するなどして酸素濃度を高めたガスを用いることもできる。

【0017】本発明において供給する原料ガスの組成は、青酸を増産するために反応器に供給する化合物をMとして、プロピレン/M/アンモニア/空気=1/0.005~0.2/0.9~1.8/8.5~14であり、好ましくはプロピレン/M/アンモニア/空気=1/0.01~0.15/0.95~1.6/8.6~13であり、更に好ましくはプロピレン/M/アンモニア/空気=1/0.015~0.10/1.0~1.4/8.7~12である。但し、Mのプロピレンに対する比率は前述した様に炭素ベースの比率であり、その他はプロピレンに対するモル比率である。また、酸素濃度を高めたガスを用いる場合は、上記の空気中の酸素濃度との比で供給するガスの比を算出できる。

【0018】反応温度は400~470°C、好ましくは420~460°Cである。反応圧力は絶対圧として90~400kPa、好ましくは100~300kPaである。原料ガスと触媒との接触時間は0.5~20sec・g/m1、好ましくは1~10sec・g/m1である。但し、接触時間は次式で定義される。

$$\text{接触時間 (sec} \cdot \text{g/m1}) = (\text{W/F}) \times 273 / (273 + T) \times P / 10^3$$

ここで、Wは触媒量(g)、Fは供給するガス量(m1/sec: NTP換算)、Tは反応温度(°C)、Pは反応圧力(kPa:絶対圧)である。

【0019】

【実施例】以下に内径83mmのSUS304製流動層反応装置を用いて行った実施例および比較例について詳細に説明するが、本発明はこれらの例により限定されるものではない。尚、実施例及び比較例において反応成績を表すために用いたプロピレンの転化率(%)、化合物Mの転化率(%)、アクリロニトリルの収率(%)、アクロレインの収率(%)、青酸の収率(%)、青酸の収量増加率(%)は次式で定義される。

【0020】プロピレンの転化率(%) = (反応したプロピレンのモル数) / (供給したプロピレンのモル数) × 100

化合物Mの転化率(%) = (反応した化合物Mのモル数) / (供給した化合物Mのモル数) × 100

アクリロニトリルの収率(%) = (生成したアクリロニトリルのモル数) / (供給したプロピレンのモル数) × 100

アクロレインの収率(%) = (生成したアクロレインのモル数) / (供給したプロピロピレンのモル数) × 100

青酸の収率(%) = 1/3 × (生成した青酸のモル数) / (供給したプロピレンのモル数) × 100

青酸の収量増加率(%) = (A-B) / B × 100

但し、A及びBは下記で定義される。

A: 化合物Mを供給した時の青酸の収率

B: 化合物Mを供給しない時の青酸の収率

反応後のガスはガスクロマトグラフィーにより分析を行った。但し、青酸は滴定法により分析した。

【0021】(触媒調製例)組成が $\text{Mo}_{0.8}\text{Bi}_{0.4}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{K}_{0.1}\text{Rb}_{0.1}\text{O}_x$ で表される酸化物触媒を、50重量%のシリカに担持した触媒を次の様にして調製した。この触媒のxは10.8であり、モリブデンの原子比yは1.09xであった。

10 30重量%の SiO_2 を含むシリカゾル3,333gをとり、水1641gに814.5gのパラモリブデン酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_9 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を溶解させた液を加え、最後に、16.6重量%の硝酸811.0gに85.3gの硝酸ビスマス $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、152.8gの硝酸セリウム $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、284.3gの硝酸鉄 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、568.5gの硝酸ニッケル $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、200.4gの硝酸マグネシウム $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、3.56gの硝酸カリウム KNO_3 及び、2.88gの硝酸ルビジウム RbNO_3 を溶解させた液を加えた。ここに得られた原料調合液を並流式の噴霧乾燥器に送り、約200°Cで乾燥させた。該調合液の噴霧化は乾燥器上部中央に設置された皿型回転子を備えた噴霧化装置を用いて行った。得られた粉体は電気炉を用いて400°Cで1時間の前焼成の後、610°Cで2時間焼成して触媒を調製した。

【0022】(参考例)上記触媒調製例で得られた触媒1,200gを用い、反応温度430°C、反応圧力は絶対圧として150kPa、プロピレン/アンモニア/空気のモル比が1/1.15/9.0の原料ガスを供給し、接触時間5.7sec・g/m1でプロピレンのアンモ酸化反応を行った。反応開始から100時間後のプロピレンの転化率は99.1%、アクリロニトリルの収率は82.5%、アクロレインの収率は0.2%、青酸の収率は4.0%、出口酸素濃度は0.1容量%であった。

【0023】

【実施例1】プロピレンに対する炭素ベースでのメタノールの供給比率を0.033とし、原料ガスの組成をプロピレン/アンモニア/空気のモル比を1/1.24/9.7の原料ガスを供給し、接触時間6.0sec・g/m1とした以外は参考例と同じ条件で反応を行った。反応開始から100時間後のプロピレンの転化率は99.0%、メタノールの転化率は100%、アクリロニトリルの収率は82.6%、アクロレインの収率は0.2%、青酸の収率は5.9%、出口酸素濃度は0.4容量%であり、青酸の増産率は48%であった。更に、出口酸素濃度が0.4容量%になるように原料ガスの供給量を微調整しながら運転を継続したが、700時間後の

反応成績はプロピレンの転化率は99.0%、メタノールの転化率は100%、アクリロニトリルの収率は82.4%、アクロレインの収率は0.3%、青酸の収率は6.0%、青酸の増産率は50%であり、安定に運転を継続できた。

【0024】

【実施例2】プロピレンに対する炭素ベースでのメタノールの供給比率を0.2とし、原料ガスの組成をプロピレン／アンモニア／空気のモル比を1/1.65/1.3.0の原料ガスを供給し、接触時間6.5sec·g/m¹とした以外は参考例と同じ条件で反応を行った。反応開始から100時間後のプロピレンの転化率は99.2%、メタノールの転化率は100%、アクリロニトリルの収率は81.2%、アクロレインの収率は0.2%、青酸の収率は17.0%、出口酸素濃度は0.6容量%であり、青酸の増産率は325%であった。更に、出口酸素濃度が0.6容量%になるように原料ガスの供給量を微調整しながら運転を継続したが、700時間後の反応成績はプロピレンの転化率は99.0%、メタノールの転化率は100%、アクリロニトリルの収率は81.0%、アクロレインの収率は0.2%、青酸の収率は17.2%、青酸の増産率は330%であり、安定に運転を継続できた。

【0025】

【実施例3】プロピレンに対する炭素ベースでのジメチルエーテルの供給比率を0.006とし、原料ガスの組成をプロピレン／アンモニア／空気のモル比を1/1.17/9.1の原料ガスを供給し、接触時間6.0sec·g/m¹とした以外は参考例と同じ条件で反応を行った。反応開始から100時間後のプロピレンの転化率は99.1%、ジメチルエーテルの転化率は100%、アクリロニトリルの収率は82.6%、アクロレインの収率は0.2%、青酸の収率は4.4%、出口酸素濃度は0.2容量%であり、青酸の増産率は10%であった。更に、出口酸素濃度が0.2容量%になるように原料ガスの供給量を微調整しながら運転を継続したが、700時間後の反応成績はプロピレンの転化率は99.0%、ジメチルエーテルの転化率は100%、アクリロニトリルの収率は82.4%、アクロレインの収率は0.2%、青酸の収率は4.5%、青酸の増産率は13%であり、安定に運転を継続できた。

【0026】

【実施例4】プロピレンに対する炭素ベースでのメチラールの供給比率を0.1とし、原料ガスの組成をプロピレン／アンモニア／空気のモル比を1/1.4/1.0.8の原料ガスを供給し、接触時間6.3sec·g/m¹とした以外は参考例と同じ条件で反応を行った。反応開始から100時間後のプロピレンの転化率は99.1%、メチラールの転化率は100%、アクリロニトリルの収率は81.7%、アクロレインの収率は0.3%、

青酸の収率は10.5%、出口酸素濃度は0.5容量%であり、青酸の増産率は163%であった。更に、出口酸素濃度が0.5容量%になるように原料ガスの供給量を微調整しながら運転を継続したが、700時間後の反応成績はプロピレンの転化率は99.0%、メチラールの転化率は100%、アクリロニトリルの収率は81.6%、アクロレインの収率は0.3%、青酸の収率は10.6%、青酸の増産率は165%であり、安定に運転を継続できた。

【0027】

【実施例5】市販のホルムアルデヒド水溶液（ホルムアルデヒド37%、メタノール9%）を用いて、プロピレンに対する炭素ベースでのホルムアルデヒドの供給比率を0.01とし、原料ガスの組成をプロピレン／アンモニア／空気のモル比を1/1.18/9.2の原料ガスを供給し、接触時間6.0sec·g/m¹とした以外は参考例と同じ条件で反応を行った。反応開始から100時間後のプロピレンの転化率は99.1%、ホルムアルデヒドの転化率は100%、メタノールの転化率は100%、アクリロニトリルの収率は82.6%、アクロレインの収率は0.2%、青酸の収率は4.8%、出口酸素濃度は0.4容量%であり、青酸の増産率は20%であった。更に、出口酸素濃度が0.4容量%になるように原料ガスの供給量を微調整しながら運転を継続したが、700時間後の反応成績はプロピレンの転化率は99.0%、ホルムアルデヒドの転化率は100%、メタノールの転化率は100%、アクリロニトリルの収率は82.4%、アクロレインの収率は0.3%、青酸の収率は5.0%、青酸の増産率は25%であり、安定に運転を継続できた。

【0028】

【実施例6】焼成温度を590℃とした以外は触媒調製例と同様にして、組成がM_{0.11}B_{0.10}C_{0.14}F_{0.10}N_{0.11}Mg_{0.01}K_{0.01}Cs_{0.01}O_{0.01}で表される酸化物触媒を、50重量%のシリカに担持した触媒として調製した。この触媒のxは1.0.7であり、モリブデンの原子比yは1.11xであった。得られた触媒1.200gを用い、反応温度430℃、反応圧力は絶対圧として150kPa、プロピレン／アンモニア／空気のモル比が1/1.15/9.1の原料ガスを供給し、接触時間4.8sec·g/m¹でプロピレンのアンモ酸化反応を行った。反応開始から100時間後のプロピレンの転化率は99.3%、アクリロニトリルの収率は81.2%、アクロレインの収率は0.3%、青酸の収率は4.2%、出口酸素濃度は0.1容量%であった。

【0029】次に、プロピレンに対する炭素ベースでのメタノールの供給比率を0.033とし、原料ガスの組成をプロピレン／アンモニア／空気のモル比を1/1.24/9.8の原料ガスを供給し、接触時間5.1sec·g/m¹として反応を行った。反応開始から100

時間後のプロピレンの転化率は99.2%、メタノールの転化率は100%、アクリロニトリルの収率は81.1%、アクロレインの収率は0.3%、青酸の収率は6.2%、出口酸素濃度は0.3容量%であり、青酸の増産率は48%であった。更に、出口酸素濃度が0.3容量%になるように原料ガスの供給量を微調整しながら運転を継続したが、700時間後の反応成績はプロピレンの転化率は99.1%、メタノールの転化率は100%、アクリロニトリルの収率は81.0%、アクロレインの収率は0.3%、青酸の収率は6.4%、青酸の増産率は52%であり、安定に運転を継続できた。

【0030】

【実施例7】焼成温度を590℃とした以外は触媒調製例と同様にして、組成が $M_{0.12}B_{1.0}Ce_{1.1}Fe_{1.1}Ni_{4.4}Mg_{1.1}K_{0.11}Rb_{0.05}Oe$ で表される酸化物触媒を、50重量%のシリカに担持した触媒として調製した。この触媒のxは11.0であり、モリブデンの原子比yは $1.09x$ であった。得られた触媒1,200gを用い、反応温度430℃、反応圧力は絶対圧として150kPa、プロピレン/アンモニア/空気のモル比が1/1.15/9.0の原料ガスを供給し、接触時間4.8sec·g/m³でプロピレンのアンモ酸化反応を行った。反応開始から100時間後のプロピレンの転化率は99.2%、アクリロニトリルの収率は82.0%、アクロレインの収率は0.2%、青酸の収率は4.0%、出口酸素濃度は0.1容量%であった。

【0031】次に、プロピレンに対する炭素ベースでのメタノールの供給比率を0.033とし、原料ガスの組成をプロピレン/アンモニア/空気のモル比を1/1.24/9.7の原料ガスを供給し、接触時間5.1sec·g/m³として反応を行った。反応開始から100時間後のプロピレンの転化率は99.1%、メタノールの転化率は100%、アクリロニトリルの収率は82.1%、アクロレインの収率は0.2%、青酸の収率は5.9%、出口酸素濃度は0.3容量%であり、青酸の増産率は48%であった。更に、出口酸素濃度が0.3容量%になるように原料ガスの供給量を微調整しながら運転を継続したが、700時間後の反応成績はプロピレンの転化率は99.0%、メタノールの転化率は100%、アクリロニトリルの収率は82.0%、アクロレインの収率は0.3%、青酸の収率は6.0%、青酸の増産率は50%であり、安定に運転を継続できた。

【0032】

【実施例8】焼成温度を580℃とした以外は触媒調製例と同様にして、組成が $M_{0.12}B_{1.0}Y_{0.6}Fe_{2.0}Ni_{6.4}Mg_{2.1}K_{0.09}Rb_{0.05}Oe$ で表される酸化物触媒を、50重量%のシリカに担持した触媒として調製した。この触媒のxは10.9であり、モリブデンの原子比yは $1.11x$ であった。得られた触媒1,200gを用い、反応温度430℃、反応圧力は絶対圧と

して150kPa、プロピレン/アンモニア/空気のモル比が1/1.15/9.1の原料ガスを供給し、接触時間5.4sec·g/m³でプロピレンのアンモ酸化反応を行った。反応開始から100時間後のプロピレンの転化率は99.1%、アクリロニトリルの収率は81.3%、アクロレインの収率は0.3%、青酸の収率は4.2%、出口酸素濃度は0.2容量%であった。

【0033】次に、プロピレンに対する炭素ベースでのメタノールの供給比率を0.033とし、原料ガスの組成をプロピレン/アンモニア/空気のモル比を1/1.24/9.8の原料ガスを供給し、接触時間5.7sec·g/m³として反応を行った。反応開始から100時間後のプロピレンの転化率は99.1%、メタノールの転化率は100%、アクリロニトリルの収率は81.3%、アクロレインの収率は0.3%、青酸の収率は6.1%、出口酸素濃度は0.3容量%であり、青酸の増産率は45%であった。更に、出口酸素濃度が0.3容量%になるように原料ガスの供給量を微調整しながら運転を継続したが、700時間後の反応成績はプロピレンの転化率は99.0%、メタノールの転化率は100%、アクリロニトリルの収率は81.2%、アクロレインの収率は0.3%、青酸の収率は6.3%、青酸の増産率は50%であり、安定に運転を継続できた。

【0034】

【実施例9】焼成温度を590℃とした以外は触媒調製例と同様にして、組成が $M_{0.12}B_{1.0}La_{0.6}Fe_{2.0}Ni_{6.4}Mg_{2.1}K_{0.09}Rb_{0.05}Oe$ で表される酸化物触媒を、50重量%のシリカに担持した触媒として調製した。この触媒のxは10.9であり、モリブデンの原子比yは $1.11x$ であった。得られた触媒1,200gを用い、反応温度430℃、反応圧力は絶対圧として150kPa、プロピレン/アンモニア/空気のモル比が1/1.15/9.1の原料ガスを供給し、接触時間5.1sec·g/m³でプロピレンのアンモ酸化反応を行った。反応開始から100時間後のプロピレンの転化率は99.1%、アクリロニトリルの収率は81.0%、アクロレインの収率は0.2%、青酸の収率は4.1%、出口酸素濃度は0.1容量%であった。

【0035】次に、プロピレンに対する炭素ベースでのメタノールの供給比率を0.033とし、原料ガスの組成をプロピレン/アンモニア/空気のモル比を1/1.24/9.9の原料ガスを供給し、接触時間5.4sec·g/m³として反応を行った。反応開始から100時間後のプロピレンの転化率は99.1%、メタノールの転化率は100%、アクリロニトリルの収率は81.1%、アクロレインの収率は0.2%、青酸の収率は6.0%、出口酸素濃度は0.4容量%であり、青酸の増産率は46%であった。更に、出口酸素濃度が0.4容量%になるように原料ガスの供給量を微調整しながら運転を継続したが、700時間後の反応成績はプロピレ

【0036】次に、プロピレンに対する炭素ベースでのメタノールの供給比率を0.033とし、原料ガスの組成をプロピレン/アンモニア/空気のモル比を1/1.24/9.9の原料ガスを供給し、接触時間5.4sec·g/m³として反応を行った。反応開始から100時間後のプロピレンの転化率は99.1%、メタノールの転化率は100%、アクリロニトリルの収率は81.1%、アクロレインの収率は0.2%、青酸の収率は6.0%、出口酸素濃度は0.4容量%であり、青酸の増産率は46%であった。更に、出口酸素濃度が0.4容量%になるように原料ガスの供給量を微調整しながら運転を継続したが、700時間後の反応成績はプロピレ

ンの転化率は 9.9.0 %、メタノールの転化率は 100 %、アクリロニトリルの収率は 81.0 %、アクロレンの収率は 0.3 %、青酸の収率は 6.1 %、青酸の増産率は 4.9 %であり、安定に運転を継続できた。

(0036)

【実施例 10】焼成温度を 590℃とした以外は触媒調製例と同様にして、組成が $M_{0.12} B_{0.30} P_{0.11} N_{d_{0.47}} F_{e_{1.0}} N_{i_{1.4}} M_{g_{2.1}} K_{0.09} R_{b_{0.05}} O_e$ で表される酸化物触媒を、50重量%のシリカに担持した触媒として調製した。この触媒の x は 10.9 であり、モリブデンの原子比 y は $1.11x$ であった。得られた触媒 1,200 g を用い、反応温度 430℃、反応圧力は絶対圧として 150 kPa、プロピレン／アンモニア／空気のモル比が $1/1.15/9.0$ の原料ガスを供給し、接触時間 5.6 sec · g/m³ でプロピレンのアンモ酸化反応を行った。反応開始から 100 時間後のプロピレンの転化率は 99.2%，アクリロニトリルの収率は 81.9%，アクロレインの収率は 0.3%，青酸の収率は 3.9%，出口酸素濃度は 0.1 容量% であった。

〔0037〕 次に、プロピレンに対する炭素ベースでのメタノールの供給比率を0.033とし、原料ガスの組成をプロピレン／アンモニア／空気のモル比を1/1.24/9.7の原料ガスを供給し、接触時間5.9secとして反応を行った。反応開始から100時間後のプロピレンの転化率は99.1%、メタノールの転化率は100%、アクリロニトリルの収率は82.0%、アクロレインの収率は0.3%、青酸の収率は5.8%、出口酸素濃度は0.2容量%であり、青酸の増産率は49%であった。更に、出口酸素濃度が0.2容量%になるように原料ガスの供給量を微調整しながら運転を継続したが、700時間後の反応成績はプロピレンの転化率は99.0%、メタノールの転化率は100%、アクリロニトリルの収率は82.0%、アクロレインの収率は0.3%、青酸の収率は6.0%、青酸の増産率は54%であり、安定に運転を継続できた。

[0038]

【実施例11】焼成温度を610℃とした以外は触媒調製例と同様にして、組成が $M_{0.1}B_{0.3}S_{m_{0.6}}F_{e_{1.0}}Ni_{0.4}Mg_{2.1}K_{0.05}Rb_{0.05}Oe$ で表される酸化物触媒を、50重量%のシリカに担持した触媒として調製した。この触媒のxは10.9であり、モリブデンの原子比yは1.11xであった。得られた触媒1,200gを用い、反応温度430℃、反応圧力は絶対圧として150kPa、プロピレン／アンモニア／空気のモル比が1/1.15/9.1の原料ガスを供給し、接触時間5.7sec·g/m³でプロピレンのアンモ酸化反応を行った。反応開始から100時間後のプロピレンの転化率は99.1%、アクリロニトリルの収率は81.5%、アクロレインの収率は0.3%、青酸の収率

は4.0%、出口酸素濃度は0.2容量%であった。

〔0039〕 次に、プロピレンに対する炭素ベースでのメタノールの供給比率を0.033とし、原料ガスの組成をプロピレン／アンモニア／空気のモル比を1/1.23/9.8の原料ガスを供給し、接触時間6.0secとして反応を行った。反応開始から100時間後のプロピレンの転化率は99.1%、メタノールの転化率は100%、アクリロニトリルの収率は81.7%、アクロレインの収率は0.2%、青酸の収率は5.9%、出口酸素濃度は0.4容量%であり、青酸の増産率は48%であった。更に、出口酸素濃度が0.4容量%になるように原料ガスの供給量を微調整しながら運転を継続したが、700時間後の反応成績はプロピレンの転化率は99.1%、メタノールの転化率は100%、アクリロニトリルの収率は81.6%、アクロレインの収率は0.2%、青酸の収率は6.1%、青酸の増産率は53%であり、安定に運転を継続できた。

[0 0 4 0]

【実施例12】焼成温度を570℃とした以外は触媒調製例と同様にして、組成が $\text{Mo}_{1.0} \text{Bi}_{0.45} \text{Ce}_{0.5} \text{Fe}_{1.0} \text{Co}_{7.0} \text{Rb}_{0.14}$ Oeで表される酸化物触媒を、50重量%のシリカに担持した触媒として調製した。この触媒のxは10.8であり、モリブデンの原子比yは1.11xであった。得られた触媒1,200gを用い、反応温度430℃、反応圧力は絶対圧として150kPa、プロピレン/アンモニア/空気のモル比が1/1.15/8.9の原料ガスを供給し、接触時間5.6sec·g/m³でプロピレンのアンモ酸化反応を行った。反応開始から100時間後のプロピレンの転化率は99.1%、アクリロニトリルの収率は82.4%、アクリレインの収率は0.2%、青酸の収率は3.8%、出口酸素濃度は0.1容量%であった。

【0041】次に、プロピレンに対する炭素ベースでのメタノールの供給比率を0.033とし、原料ガスの組成をプロピレン／アンモニア／空気のモル比を1/1.23/9.7の原料ガスを供給し、接触時間5.9secとして反応を行った。反応開始から100時間後のプロピレンの転化率は99.1%、メタノールの転化率は100%、アクリロニトリルの収率は82.40 6%、アクロレインの収率は0.2%、青酸の収率は5.8%、出口酸素濃度は0.4容量%であり、青酸の増産率は53%であった。更に、出口酸素濃度が0.4容量%になるように原料ガスの供給量を微調整しながら運転を継続したが、700時間後の反応成績はプロピレンの転化率は99.0%、メタノールの転化率は100%、アクリロニトリルの収率は82.5%、アクロレインの収率は0.2%、青酸の収率は6.0%、青酸の増産率は58%であり、安定に運転を継続できた。

[0042]

50 【実施例13】焼成温度を570℃とした以外は触媒調

製例と同様にして、組成が $M_{0.11}Bi_{0.64}Ce_{0.81}Fe_{1.8}Co_{1.0}Zn_{1.0}Cs_{0.11}Oe$ で表される酸化物触媒を、5.0重量%のシリカに担持した触媒として調製した。この触媒のxは10.8であり、モリブデンの原子比yは1.11xであった。得られた触媒1,200gを用い、反応温度430℃、反応圧力は絶対圧として150kPa、プロピレン/アンモニア/空気のモル比が1/1.14/9.0の原料ガスを供給し、接触時間5.8sec·g/m³でプロピレンのアンモ酸化反応を行った。反応開始から100時間後のプロピレンの転化率は99.1%、アクリロニトリルの収率は81.5%、アクロレインの収率は0.3%、青酸の収率は4.0%、出口酸素濃度は0.1容量%であった。

【0043】次に、プロピレンに対する炭素ベースでのメタノールの供給比率を0.033とし、原料ガスの組成をプロピレン/アンモニア/空気のモル比を1/1.23/9.7の原料ガスを供給し、接触時間6.1sec·g/m³として反応を行った。反応開始から100時間後のプロピレンの転化率は99.1%、メタノールの転化率は100%、アクリロニトリルの収率は81.6%、アクロレインの収率は0.3%、青酸の収率は5.9%、出口酸素濃度は0.2容量%であり、青酸の増産率は4.8%であった。更に、出口酸素濃度が0.2容量%になるように原料ガスの供給量を微調整しながら運転を継続したが、700時間後の反応成績はプロピレンの転化率は99.0%、メタノールの転化率は100%、アクリロニトリルの収率は81.4%、アクロレインの収率は0.4%、青酸の収率は6.1%、青酸の増産率は5.3%であり、安定に運転を継続できた。

【0044】

【実施例14】焼成温度を600℃とした以外は触媒調製例と同様にして、組成が $M_{0.11}Bi_{0.64}Ce_{0.81}Fe_{1.8}Co_{1.0}Ni_{1.0}K_{0.11}Rb_{0.01}Oe$ で表される酸化物触媒を、5.0重量%のシリカに担持した触媒として調製した。この触媒のxは10.8であり、モリブデンの原子比yは1.11xであった。得られた触媒1,200gを用い、反応温度430℃、反応圧力は絶対圧として150kPa、プロピレン/アンモニア/空気のモル比が1/1.14/9.0の原料ガスを供給し、接触時間5.7sec·g/m³でプロピレンのアンモ酸化反応を行った。反応開始から100時間後のプロピレンの転化率は99.2%、アクリロニトリルの収率は82.3%、アクロレインの収率は0.2%、青酸の収率は3.9%、出口酸素濃度は0.2容量%であった。

【0045】次に、プロピレンに対する炭素ベースでのメタノールの供給比率を0.033とし、原料ガスの組成をプロピレン/アンモニア/空気のモル比を1/1.23/9.7の原料ガスを供給し、接触時間6.0sec·g/m³として反応を行った。反応開始から100時間後のプロピレンの転化率は99.1%、メタノール

の転化率は100%、アクリロニトリルの収率は82.3%、アクロレインの収率は0.2%、青酸の収率は5.8%、出口酸素濃度は0.3容量%であり、青酸の増産率は4.9%であった。更に、出口酸素濃度が0.3容量%になるように原料ガスの供給量を微調整しながら運転を継続したが、700時間後の反応成績はプロピレンの転化率は99.0%、メタノールの転化率は100%、アクリロニトリルの収率は82.2%、アクロレインの収率は0.3%、青酸の収率は5.9%、青酸の増産率は5.1%であり、安定に運転を継続できた。

【0046】

【実施例15】焼成温度を670℃とした以外は触媒調製例と同様にして、組成が $M_{0.11}Bi_{0.64}Ce_{0.81}Fe_{1.8}Ni_{1.0}Mg_{1.0}K_{0.11}Rb_{0.01}Oe$ で表される酸化物触媒を、5.0重量%のシリカに担持した触媒として調製した。この触媒のxは10.6であり、モリブデンの原子比yは1.11xであった。得られた触媒1,200gを用い、反応温度430℃、反応圧力は絶対圧として150kPa、プロピレン/アンモニア/空気のモル比が1/1.16/9.0の原料ガスを供給し、接触時間5.4sec·g/m³でプロピレンのアンモ酸化反応を行った。反応開始から100時間後のプロピレンの転化率は99.0%、アクリロニトリルの収率は82.7%、アクロレインの収率は0.2%、青酸の収率は3.8%、出口酸素濃度は0.2容量%であった。

【0047】次に、プロピレンに対する炭素ベースでのメタノールの供給比率を0.033とし、原料ガスの組成をプロピレン/アンモニア/空気のモル比を1/1.25/9.7の原料ガスを供給し、接触時間5.7sec·g/m³として反応を行った。反応開始から100時間後のプロピレンの転化率は99.1%、メタノールの転化率は100%、アクリロニトリルの収率は82.9%、アクロレインの収率は0.2%、青酸の収率は5.7%、出口酸素濃度は0.3容量%であり、青酸の増産率は5.0%であった。更に、出口酸素濃度が0.3容量%になるように原料ガスの供給量を微調整しながら運転を継続したが、700時間後の反応成績はプロピレンの転化率は99.0%、メタノールの転化率は100%、アクリロニトリルの収率は82.8%、アクロレインの収率は0.2%、青酸の収率は5.9%、青酸の増産率は5.5%であり、安定に運転を継続できた。

【0048】

【実施例16】焼成温度を660℃とした以外は触媒調製例と同様にして、組成が $M_{0.11}Bi_{0.64}Fe_{1.8}Ni_{1.0}Mg_{1.0}K_{0.11}Cs_{0.11}Oe$ で表される酸化物触媒を、5.0重量%のシリカに担持した触媒として調製した。この触媒のxは11.1であり、モリブデンの原子比yは1.08xであった。得られた触媒1,200gを用い、反応温度430℃、反応圧力は絶対圧として150kPa、プロピレン/アンモニア/空気のモル比が

1/1. 16/9. 0の原料ガスを供給し、接触時間5. 7 sec · g/m¹でプロピレンのアンモ酸化反応を行った。反応開始から100時間後のプロピレンの転化率は99. 2%、アクリロニトリルの収率は82. 7%、アクロレインの収率は0. 3%、青酸の収率は3. 8%、出口酸素濃度は0. 1容量%であった。

【0049】次に、プロピレンに対する炭素ベースでのメタノールの供給比率を0. 033とし、原料ガスの組成をプロピレン／アンモニア／空気のモル比を1/1. 25/9. 7の原料ガスを供給し、接触時間6. 0 sec · g/m¹として反応を行った。反応開始から100時間後のプロピレンの転化率は99. 1%、メタノールの転化率は100%、アクリロニトリルの収率は82. 8%、アクロレインの収率は0. 2%、青酸の収率は5. 8%、出口酸素濃度は0. 3容量%であり、青酸の増産率は53%であった。更に、出口酸素濃度が0. 3容量%になるように原料ガスの供給量を微調整しながら運転を継続したが、700時間後の反応成績はプロピレンの転化率は99. 0%、メタノールの転化率は100%、アクリロニトリルの収率は82. 7%、アクロレインの収率は0. 2%、青酸の収率は6. 0%、青酸の増産率は58%であり、安定に運転を継続できた。

【0050】

【比較例1】原料ガスの組成をプロピレン／アンモニア／空気のモル比を1/1. 24/9. 5（空気のモル比過少）とした以外は実施例1と同じ条件で反応を行った。反応開始から100時間後のプロピレンの転化率は98. 9%、メタノールの転化率は100%、アクリロニトリルの収率は83. 0%、アクロレインの収率は0. 5%、青酸の収率は5. 6%、出口酸素濃度は0. 05容量%であり、青酸の増産率は40%であった。更に、出口酸素濃度が0. 05容量%になるように原料ガスの供給量を微調整しながら運転を継続したが、転化率が経時的に低下するために400時間で反応を停止した。抜き出した触媒を分析した結果、5000 ppmの炭素が付着していることが判った。

【0051】

【比較例2】原料ガスの組成をプロピレン／アンモニア／空気のモル比を1/1. 24/11. 1（空気のモル比過大）とした以外は実施例1と同じ条件で反応を行った。反応開始から100時間後のプロピレンの転化率は99. 3%、メタノールの転化率は100%、アクリロニトリルの収率は80. 2%、アクロレインの収率は0. 2%、青酸の収率は6. 2%、出口酸素濃度は2. 0容量%であり、青酸の増産率は55%であったが、アクリロニトリルの収率が低いために反応を停止した。

【0052】

【比較例3】プロピレンに対する炭素ベースでのメタノールの供給比率を0. 25（供給比率過大）とし、原料ガスの組成をプロピレン／アンモニア／空気のモル比を1/1. 75/13. 9の原料ガスを供給し、接触時間6. 5 sec · g/m¹とした以外は参考例と同じ条件で反応を行った。反応開始から100時間後のプロピレンの転化率は99. 2%、メタノールの転化率は100%、アクリロニトリルの収率は80. 1%、アクロレインの収率は0. 3%、青酸の収率は19. 5%、出口酸素濃度は0. 4容量%であり、青酸の増産率は388%であったが、アクリロニトリルの収率が低いために反応を停止した。

【0053】

【比較例4】特公昭53-35232号公報の実施例7に記載されている、50重量%のシリカに担持された酸化物組成がM_{0.1}B_{1.1}F_{0.1}N_{0.1}P_{0.1}K_{0.07}O_{0.1}で表される触媒を、特許記載内容を参考にして調製した。尚、焼成は400°Cで1時間の前焼成を行った後、690°Cで2時間焼成した。得られた触媒1400gを用いて、反応温度460°C、反応圧力は絶対圧として150 kPa、プロピレン／アンモニア／空気のモル比が1/1. 10/8. 9の原料ガスを供給し、接触時間6. 0 sec · g/m¹でプロピレンのアンモ酸化反応を行った。反応開始から100時間後のプロピレンの転化率は99. 4%、アクリロニトリルの収率は79. 0%、アクロレインの収率は1. 5%、青酸の収率は6. 0%、出口酸素濃度は0. 2容量%であった。

【0054】次に、実施例1と同様にプロピレンに対する炭素ベースでのメタノールの供給比率を0. 033とし、原料ガスの組成をプロピレン／アンモニア／空気のモル比を1/1. 16/9. 5の原料ガスを供給して反応を行ったところ、プロピレンの転化率は99. 4%、メタノールの転化率は100%、アクリロニトリルの収率は77. 8%、アクロレインの収率は2. 0%、青酸の収率は8. 3%、出口酸素濃度は0. 2容量%であり、青酸の増産率は38%であったが、アクリロニトリルの収率の低下とアクロレインの収率の増加が大きいために反応を停止した。

【0055】

【発明の効果】プロピレンのアンモ酸化反応によってアクリロニトリルを製造する際に、使用する触媒、反応器に供給する原料とその比率及び反応器の出口ガス中の酸素濃度を規定することにより、青酸を安定に増産することに加えて、アクリロニトリルの収率の低下も抑制し、長期間にわたって安定に反応を継続することができる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4G069 AA03 AA08 BA02B BB06B
BC03B BC05B BC10B BC25A
BC25B BC43A BC43B BC59A
BC59B BC66A BC66B BC68A
BC68B CB07 CB54 CB81
DA06 EA02Y FB31 FB63
4H006 AA02 AC54 BA02 BA06 BA07
BA13 BA14 BA19 BA20 BA21
BA30 BB15 BB16 BC32 BC35
BE14 BE30 QN26
4H039 CA70 CL50